DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv. 010143771 WPI Acc No: 1995-045022/199507 XRAM Acc No: C95-020276 XRPX Acc No: N95-035510 Alumina and coating - contains alumina hydrate, polyvinyl alcohol and boric acid or borate Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG ) Inventor: KIJIMUTA H; SAITO M; YUKAWA Y Number of Countries: 008 Number of Patents: 006 Patent Family: Date Week Patent No Applicat No Kind Date Kind 19940713 199507 EP 634286 A1 19950118 EP 94110912 Α JP 7076161 19950320 JP 94162500 19940714 199520 Α Α 19960604 US 94274710 US 5523149 19940714 199628 Α Α B1 19970319 EP 94110912 19940713 199716 EP 634286 Α 19970424 DE 602121 19940713 199722 DE 69402121 Ε Α EP 94110912 Α 19940713 JP 3398477 B2 20030421 JP 94162500 Α 19940714 200328 Priority Applications (No Type Date): JP 93197011 A 19930714 Cited Patents: EP 407720; EP 493100 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes A1 E 5 B41M-005/00 Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI JP 7076161 3 B41M-005/00 Α 3 B41M-005/00 US 5523149 Α EP 634286 B1 E 5 B41M-005/00 Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI B41M-005/00 Based on patent EP 634286 DE 69402121 F. Previous Publ. patent JP 7076161 JP 3398477 B2 3 B41M-005/00 Abstract (Basic): EP 634286 A Alumina sol coating fluid (I) contains an alumina hydrate, a polyvinyl alcohol and boric acid or a borate. Also claimed is a recording sheet comprising a substrate with a coating of (I) contg. borate (w.r.t. PVA wt.)

(wt.%) 5-50 PVA (w.r.t. hydrate wt.) as binder and 0.1-10 boric acid or

USE - Used in formation of ink receiving layers of recording sheets which are used for writing or printing on. The sheets are typically transparent and used in overhead projectors in meetings. (I) is applied by e.g. a die, roll or blade coater. Recording sheets can also be used as a medium in inkjet printers.

ADVANTAGE - Coatings of (I) have good absorptivity and do not form fine cracks when dried. Recording sheets have excellent fixing ability of colourants.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 634286 B

An alumina sol coating fluid containing an alumina hydrate and a polyvinyl alcohol and having boric acid or a borate incorporated therein.

Dwq.0/0

Abstract (Equivalent): US 5523149 A

A recording sheet comprises a substrate and a alumina hydrate layer formed thereon, wherein the alumina hydrate layer contains a polyvinyl alcohol in an amount of from 5 to 50 wt % relative to the alumina

hydrate, and boric acid or a borate in an amount of from 0.1 to 10 wt % as calculated as H3BO3 relative to the polyvinyl alcohol.

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-76161

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> B 4 1 M 5/00 | 識別記号                   | 庁内整理番号<br>8808-2H | ΡI      | 技術表示箇所                |  |
|--|------------------------|-------------------|---------|-----------------------|--|
| C 0 9 D 129/04                         | PFM                    | 0000 211          |         |                       |  |
| # C 0 8 K 3/22                         | r r w                  |                   |         |                       |  |
| 3/38                                   |                        |                   |         |                       |  |
| C 0 8 L 29/04                          | LGM                    |                   |         |                       |  |
| 00011 20,01                            | 20                     |                   | 審查請求    | 未請求 請求項の数5 OL (全 3 頁) |  |
| (21)出願番号                               | 特顏平6-162500            |                   | (71)出願人 | 000000044             |  |
|  |                        |                   |         | 旭硝子株式会社               |  |
| (22)出願日                                | 平成6年(1994)7月14日        |                   |         | 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号     |  |
|  |                        |                   | (72)発明者 | 雉子牟田 等                |  |
| (31)優先権主張番号                            | 31)優先権主張番号 特願平5-197011 |                   |         | 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  |  |
| (32)優先日                                | 平5 (1993) 7月14日        |                   |         | 旭硝子株式会社中央研究所内         |  |
| (33)優先権主張国                             | 日本(JP)                 |                   | (72)発明者 | 斉藤 正章                 |  |
|  |                        |                   |         | 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  |  |
|  |                        |                   |         | 旭硝子株式会社中央研究所内         |  |
|  |                        |                   | (72)発明者 | 湯川 裕正                 |  |
|  |                        |                   |         | 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  |  |
|  |                        |                   |         | 旭硝子株式会社中央研究所内         |  |
|  |                        |                   | (74)代理人 | 弁理士 泉名 謙治             |  |
|  |                        |                   |         |                       |  |

(54) 【発明の名称】 アルミナゾル塗工液および記録シート

## (57) 【要約】

【目的】インク吸収性の良好なアルミナ塗工層の製造に おいて、塗工乾燥時の微小クラックの発生を抑制する。

【構成】アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを 含有し、さらにポリピニルアルコールに対してH<sub>3</sub> BO s 換算で0. 1~10重量%配合されているホウ酸また はホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液を、基材に塗 布して、アルミナ水和物多孔質層を形成する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸またはホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液。

【請求項2】アルミナ水和物が、ベーマイトである請求項1のアルミナゾル塗工液。

【請求項3】ホウ酸またはホウ酸塩が、ポリビニルアルコールに対してH。BO。換算で0.1~10重量%配合されている請求項1または請求項2のアルミナゾル塗工液。

【請求項4】基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層中に、アルミナ水和物に対して5~50重量%のポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールに対してH。BO。換算で0.1~10重量%のホウ酸またはホウ酸塩が含有されている記録シート。

【請求項5】アルミナ水和物が、ベーマイトである請求 項4の記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、アルミナゾル塗工液、特に記録シートのインク受理層を形成するためのアルミナゾル塗工液、および記録シートに関するものである。 【0002】

【従来の技術】近年、各種学会、会議等のプレゼンテーション用として、従来のスライドプロジェクターに代わり、オーバーヘッドプロジェクターが用いられる機会が多くなっている。また、印刷の分野でも、各種の出版物や、包装等の用途で、透明な印刷物が求められるようになっている。これらの透明なフィルムへの印字、印刷は、基材であるフィルムそれ自体に吸収性が無いため、一般の紙面上に行う印刷に比べ、印刷の速度や乾燥の面で特別な配慮が必要である。また、不透明な基材においても、吸収性に乏しく、同様な配慮が必要な場合が多い。

【0003】一方、特開平2-276670号などには、透明で、吸収性を有さない基材上に、アルミナ水和物からなる吸着層を設けた記録シートが、上記の問題点を解決でき、記録媒体として好適に使用できることが報告されている。この記録シートは、ポリエチレンテレフ 40 タレートなどの透明な基材上に、主としてインク中の色素を吸収定着する、多孔性アルミナ水和物からなる層を設けたものである。この多孔性アルミナ水和物層は、ベーマイト結晶粒子からなるアルミナゾルとポリビニルアルコール系のパインダーとからなる塗工液を、基材に塗布し、乾燥することにより形成される。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミナゾルとポリビニルアルコール系パインダーとからなる塗工液は、経時的に粘度が上昇する傾向がある。これ 50

は、適当な物性を有するパインダーの種類の選定により ある程度対処できるものの、特に、吸収性の良好な塗工 層を得ようとすると、乾燥時に微小なクラックが発生す る場合があった。本発明は、吸収性の良好なアルミナ塗 工層の製造する場合において、乾燥時の微小クラックの 発生を抑制することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、アルミナ水和 物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸 10 またはホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液を提供す るものである。

【0006】アルミナ水和物は、基材の表面に塗布して多れ質層を形成したとき、インク中の溶媒等を効果的に吸収できるものであればいずれのものを用いてもよいが、ベーマイト(A1:Os・nH2O、n=1~1.5)が特に好ましく使用できる。本発明において、アルミナゾル塗工液とは上記アルミナ水和物からなるコロイド粒子が溶媒中に分散したゾル状態をとる。

【0007】本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗 の 布して得られるアルミナ水和物層は、記録シートのイン ク受理層として好適であり、その細孔構造が実質的に半 径が1~15nmの細孔からなり、細孔容積が0.3~ 1.0cc/gである場合は、十分な吸収性を有し、かつ、アルミナ水和物層も透明性があるので好ましい。このとき、基材が透明シートであれば、塗工後のシートも 透明なものが得られる。基材が不透明である場合にも、 基材の質感を損なわないで、表面にアルミナ水和物層を 形成することができる。

30 【0008】望ましくは、これらの物性に加え、アルミナ水和物層の平均細孔半径が、1.5~8nmでありその平均細孔半径の±1nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の45%以上である場合は、特に定着性と透明性の両立の観点から好ましい。平均細孔半径が4.5~7nmでありその平均細孔半径の±1nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の55%以上である場合はさらに好ましい。なお、本発明における細孔半径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

【0009】本発明においては、塗工液中のアルミナ水 つ 和物の含有量は、10~30重量%が好ましい。溶媒と しては、水が好ましく使用される。

【0010】本発明の塗工液は、バインダーとしてポリビニルアルコールを含む。また、ポリビニルアルコールの使用量は、アルミナ水和物に対してポリビニルアルコールが5~50重量%になるようにするのが好ましい。バインダーの使用量が上記範囲に満たない場合は、アルミナ水和物層の機械的強度が不十分となり、逆に上記範囲を超える場合には、アルミナ水和物層のインク吸収性を阻害するおそれがあるので好ましくない。

50 【0011】パインダーのポリビニルアルコールは、ケ

3

ン化度90%以上、重合度500以上が好ましい。
[0012]本発明の塗工液は、バインダーであるポリビニルアルコール固形分に対してH。BO。換算で0.1~10重量%のホウ酸またはホウ酸塩を含有する。H。BO。換算の含有量が0.1重量%に満たない場合は、本発明の効果が十分発現せず、塗工乾燥時の微小クラックの発生防止、吸収量増大などの効果が期待できないので好ましくない。逆に、H。BO。換算の含有量が10重量%を超える場合は、塗工液の粘度の経時変化が大きくなり、塗工の安定性が悪くなるので好ましくない。より好ましいホウ酸またはホウ酸塩の含有量は、H。BO。換算で1~5重量%である。

【0013】ホウ酸としては、オルトホウ酸(H<sub>2</sub> BO<sub>3</sub>)だけでなくメタホウ酸、次ホウ酸なども使用できる。ホウ酸塩は、これらのホウ酸の可溶性塩が好ましく使用でき、具体的には、Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub> ・10H<sub>2</sub> O、NaBO<sub>2</sub> ・4H<sub>2</sub> O、K<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub> ・5H<sub>2</sub> O、KBO<sub>2</sub> 、NH<sub>4</sub> HB<sub>4</sub> O<sub>7</sub> ・3H<sub>2</sub> O、NH<sub>4</sub> BO<sub>2</sub> などが挙げられる。

【0014】 塗工液の塗布方法は、各種の基材上に、ダ 20 イコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、パーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布するのが好ましい。 塗膜の厚さは、各プリンター等の仕様、記録に用いられるインクやその溶剤の種類、インク量などによって適宜選択することができる。

【0015】本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布し乾燥することにより、基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層中に、ポリピニルアルコールおよびホウ酸またはホウ酸塩 30が含有されている記録シートが得られる。アルミナ水和物に対して5~50重量%のポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールに対してH。BO。換算で0.1~10重量%のホウ酸またはホウ酸塩が含有されていることが好ましい。

[0016] この記録シートは、吸収性が良好で、色素の定着性も良好である。特にインクジェットプリンター用の記録媒体として好ましく使用することができる。

[0017]

【作用】本発明の塗工液において、ホウ酸またはホウ酸 40 塩の添加による微小クラック発生の抑制機構は明かでは ないが、パインダーのポリビニルアルコールに作用して そのゲル化速度が促進され、塗工層の強度、均一性が向

上するためであると考えられる。また、このために乾燥 時のポリピニルアルコールのマイグレーションが抑制され、吸収性が向上すると考えられる。

[0018]

#### 【実施例】

### 実施例1

ラックの発生防止、吸収量増大などの効果が期待できないので好ましくない。逆に、H。BO。換算の含有量が た固形分18、35重量%のペーマイトゾル100g に、H。BO。 の5重量%水溶液2gを加えて40℃に 大きくなり、塗工の安定性が悪くなるので好ましくな 10 加温し、ポリピニルアルコール(ケン化度97%、重合い。より好ましいホウ酸またはホウ酸塩の含有量は、H 度2300)の10重量%水溶液を20.2g混合し で、固形分16重量%の塗工液とした。

【0019】この塗工液を透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ125 $\mu$ m)上に、乾燥後の塗工量が23 $g/m^2$  になるようにパーコーターにより塗工し、65 $\mathbb C$ のオーブン中で乾燥した後、140 $\mathbb C$ で熱処理を行った。この結果得られたペーマイトからなる多孔質塗工層は微小クラックの発生はみられず、塗工フィルムのヘイズ値は4.2であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は5.6nm、細孔容積は0.5cc/gであり、インクジェットブリンターで記録するのに十分な吸収性を有していた。

#### 【0020】実施例2

H。BO。の5重量%水溶液の添加量が1gである以外は、実施例1と同様にして記録シートを得た。微小クラックの発生はみられず、ヘイズ値は5.0であった。また、この層の多孔質層の平均細孔半径は5.5 nm、細孔容積は0.5 c c / gであり、実施例1の記録シートと同様の吸収性を有していた。

### 30 【0021】比較例

実施例1と同じアルミナゾルおよびポリビニルアルコール溶液を用いて、H。BO。添加なしの塗工液を調製し、実施例と同様にして塗工フィルムを得た。得られた塗工フィルムは、A4判の面積の中に無数の微小クラック(長さ1mm程度)があり、ヘイズ値は5.6であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は5.6 nm、細孔容積は0.5 cc/gであった。

## [0022]

【発明の効果】本発明のアルミナゾル塗工液は、塗工乾燥時の微小クラックの発生が抑制され、吸収性の良好な欠点のないアルミナ層が得られる。この塗工液を塗布乾燥して得られる塗工層はヘイズが低く透明性に優れるのでヘイズの抑制に効果を有する。吸収性も良好である。

|   | and the second of the second o |  |
|---|--|--|
|   |  |  |
|   |  |  |
|   |  | Andre Commence of the Commence |
|   |  |  |
|   |  |  |
|   |  |  |
|   |  |  |
|   |  |  |
|   |  |  |
| ÷ |  |  |
|   |  |  |